

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Serial No.: 10/826,696 Confirmation No.: 9603

In re Application of:

Yoshihiko KURASHIMA et al. Group Art Unit: 3749

Filed: April 19, 2004 Examiner: Unassigned

For: FIRING FURNACE AND FIRING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefits of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country/countries is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Applications Nos.

2003-197289 filed July 15, 2003;

2003-325402 filed September 18, 2003;

2003-339999 filed September 30, 2003; and

2004-020397 filed January 28, 2004.

1

Serial No.: 10/826,696

In support of this claim, a certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the U.S. Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

PARKHURST & WENDEL, L.L.P.

August 25, 2004

Date

Charles A..Wendel

Registration No. 24,453

Robert N. Wieland

Registration No. 40,225

CAW: RNW/mhs

Attorney Docket No.: WATK:265

PARKHURST & WENDEL, L.L.P. 1421 Prince Street, Suite 210 Alexandria, Virginia 22314-2805

Telephone: (703) 739-0220

H JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されてる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 7月15日

pplication Number:

特願2003-197289

ST. 10/C]:

[JP2003-197289]

V

plicant(s):

日本碍子株式会社

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 4月28日



【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04465

【提出日】 平成15年 7月15日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 F27B

【発明の名称】 焼成炉及び焼成方法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式

会社内

【氏名】 蔵島 吉彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式

会社内

【氏名】 半澤 茂

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邉 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 焼成炉及び焼成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 流入したメタンを含む燃料を燃焼させて燃焼ガスを発生させる燃焼手段と、前記燃焼ガスにより、その内部に搬入された被焼成体を加熱して焼成するとともに、焼成後の前記燃焼ガスを二酸化炭素を含む燃焼排ガスとして外部に排出させる焼成炉本体とを備える焼成炉であって、

内部にメタン改質触媒が充填され、そこに流入したメタンを主成分とする改質 用メタン副燃料及び水蒸気からなる改質原料を、前記燃焼排ガスにより加熱しながら前記メタン改質触媒に接触させることにより前記改質原料の中の前記メタンと前記水蒸気とを反応させて水素及び二酸化炭素からなる改質ガスを生成させるメタン改質器と、

前記メタン改質器で生成した前記改質ガスを内部に流入させて前記改質ガスの中の前記水素を選択的に分離して水素を主成分とする水素燃料と二酸化炭素を含有する残留ガスとに分離させる水素分離器と、

前記水素分離器で分離された前記残留ガスの中の二酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないように固定化させる二酸化炭素固定器と、をさらに備え、

前記燃焼手段が、流入した、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と前記水素分離器で分離された前記水素燃料との混合燃料を燃焼させて前記燃焼ガスを発生させることにより、前記燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を低減させることが可能な焼成炉。

【請求項2】 前記改質用メタン副燃料と前記混合用メタン主燃料との体積比(改質用メタン副燃料:混合用メタン主燃料)が5:95~100:0である請求 項1に記載の焼成炉。

【請求項3】 前記焼成炉本体が、前記被焼成体を連続的にその内部に搬入し、前記被焼成体を内部で加熱した後に連続的にその外部に搬出する連続式焼成炉本体である請求項1又は2に記載の焼成炉。

【請求項4】 前記改質用メタン副燃料及び前記混合用メタン主燃料の中の少なくとも一方が液化天然ガス(LNG)である請求項1~3のいずれかに記載の焼

成炉。

【請求項5】 前記被焼成体の材質がセラミックである請求項1~4のいずれかに記載の焼成炉。

【請求項6】 前記被焼成体がハニカム構造体である請求項1~5に記載の焼成炉。

【請求項7】 燃焼手段にメタンを含む燃料を流入させて燃焼させることにより 燃焼ガスを発生させ、前記燃焼手段で発生した前記燃焼ガスを焼成炉本体内部に 導入し、前記燃焼ガスにより、その内部に搬入された被焼成体を加熱して焼成す るとともに、焼成後の前記燃焼ガスを二酸化炭素を含む燃焼排ガスとして焼成炉 本体の外部に排出させる焼成方法であって、

内部にメタン改質触媒が充填されたメタン改質器に、メタンを主成分とする改 質用メタン副燃料及び水蒸気からなる改質原料を流入させ、前記改質原料を前記 燃焼排ガスにより加熱しながら前記メタン改質触媒に接触させることにより前記 改質原料の中の前記メタンと前記水蒸気とを反応させて水素及び二酸化炭素から なる改質ガスを生成させ、

前記メタン改質器で生成した前記改質ガスを水素分離器の内部に流入させて前記改質ガスの中の前記水素を選択的に分離して水素を主成分とする水素燃料と二酸化炭素を含有する残留ガスとに分離させ、

前記水素分離器で分離された前記残留ガスを二酸化炭素固定器内に流入させ、前記残留ガスの中の二酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないように固定化させ、

前記燃焼手段に、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と前記水素分離器で分離された前記水素燃料との混合燃料を流入、燃焼させて燃焼ガスを発生させることにより、前記燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を低減させることが可能な焼成方法。

【請求項8】 前記改質用メタン副燃料と前記混合用メタン主燃料とを、その体 積比(改質用メタン副燃料:混合用メタン主燃料)が5:95~100:0とな るように用いる請求項7に記載の焼成方法。

【請求項9】 前記焼成炉本体として、前記被焼成体を連続的にその内部に搬入

し、前記被焼成体を内部で加熱した後に連続的にその外部に搬出する連続式焼成 炉本体を用いる請求項7又は8に記載の焼成方法。

【請求項10】 前記改質用メタン副燃料及び前記混合用メタン主燃料の中の少なくとも一方として、液化天然ガス(LNG)を用いる請求項7~9のいずれかに記載の焼成方法。

【請求項11】 前記被焼成体の材質として、セラミックを用いる請求項7~1 0のいずれかに記載の焼成方法。

【請求項12】 前記被焼成体として、ハニカム構造体を用いる請求項7~11 に記載の焼成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、焼成炉及び焼成方法に関し、更に詳しくは、メタンを含む燃料を燃焼させることによって得られる二酸化炭素を含有する燃焼ガスを、燃焼排ガスとして排出するときの、燃焼排ガス中の含有二酸化炭素量を大幅に削減し、さらに燃料コストを削減することが可能な焼成炉及び焼成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】 従来、種々の工業分野で被加熱体を加熱する装置として、工業炉が使用されている。この工業炉の中でも炭素を含有する燃料を燃焼させることにより被加熱体を加熱するものは、燃料の燃焼により発熱と同時に二酸化炭素を含有する排ガス(燃焼排ガス)を発生させるものである。このような二酸化炭素発生の問題は、近年特に、地球温暖化の問題等によりクローズアップされており、工業炉からの排ガスに含有される二酸化炭素の量を削減することが強く要請されるようになってきた。

【0003】 これに対し、比較的規模の小さい工業炉である、セラミック等を 焼成する焼成炉については、これまで、二酸化炭素の排出量を削減させるための 方策はあまり採られておらず、被加熱体(被焼成体)の加熱に使用した、二酸化 炭素を含有する燃焼ガスをそのまま排ガスとして大気に放出していた。一方、例 えば、焼成炉本体から出た排ガスを再度焼成炉本体に戻すことにより、排ガスの 熱エネルギーを回収しようとする方法が提案されているが(例えば、特許文献1 参照)、この方法によると、排ガスの熱エネルギーの一部が回収されるため、使 用燃料の総量が削減され、それにより発生する二酸化炭素量も削減されることに なるが、その削減量としてはあまり大きいものではなかった。

[0004]

【特許文献1】

特開2002-340482号公報

[0005]

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、炭素を含む燃料、特にメタンを含む燃料を燃焼させることによって得られる二酸化炭素を含有する燃焼ガスを、燃焼排ガスとして排出するときの、燃焼排ガス中の含有二酸化炭素量を大幅に削減し、さらに燃料コストを削減することが可能な焼成炉及び焼成方法を提供することを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明によって以下の焼成炉及び焼成方法が提供される。

[0007]

[1] 流入したメタンを含む燃料を燃焼させて燃焼ガスを発生させる燃焼手段と、前記燃焼ガスにより、その内部に搬入された被焼成体を加熱して焼成するとともに、焼成後の前記燃焼ガスを二酸化炭素を含む燃焼排ガスとして外部に排出させる焼成炉本体とを備える焼成炉であって、内部にメタン改質触媒が充填され、そこに流入したメタンを主成分とする改質用メタン副燃料及び水蒸気からなる改質原料を、前記燃焼排ガスにより加熱しながら前記メタン改質触媒に接触させることにより前記改質原料の中の前記メタンと前記水蒸気とを反応させて水素及び二酸化炭素からなる改質ガスを生成させるメタン改質器と、前記メタン改質器で生成した前記改質ガスを内部に流入させて前記改質ガスの中の前記水素を選択的に分離して水素を主成分とする水素燃料と二酸化炭素を含有する残留ガスとに分離させる水素分離器と、前記水素分離器で分離された前記残留ガスの中の二酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないように固定化させる二酸化炭素固定器

と、をさらに備え、前記燃焼手段が、流入した、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と前記水素分離器で分離された前記水素燃料との混合燃料を燃焼させて前記燃焼ガスを発生させることにより、前記燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を低減させることが可能な焼成炉。

[0008]

[2] 前記改質用メタン副燃料と前記混合用メタン主燃料との体積比(改質用メタン副燃料:混合用メタン主燃料)が5:95~100:0である[1]に記載の焼成炉。

[0009]

[3] 前記焼成炉本体が、前記被焼成体を連続的にその内部に搬入し、前記被焼成体を内部で加熱した後に連続的にその外部に搬出する連続式焼成炉本体である[1]又は[2]に記載の焼成炉。

[0010]

[4] 前記改質用メタン副燃料及び前記混合用メタン主燃料の中の少なくとも 一方が液化天然ガス(LNG)である[1]~[3]のいずれかに記載の焼成炉

[0011]

[5] 前記被焼成体がセラミックである[1] \sim [4] のいずれかに記載の焼成炉。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

[6] 前記被焼成体がセラミックハニカム構造体である[5]に記載の焼成炉

[0013]

[7] 燃焼手段にメタンを含む燃料を流入させて燃焼させることにより燃焼ガスを発生させ、前記燃焼手段で発生した前記燃焼ガスを焼成炉本体内部に導入し、前記燃焼ガスにより、その内部に搬入された被焼成体を加熱して焼成するとともに、焼成後の前記燃焼ガスを二酸化炭素を含む燃焼排ガスとして焼成炉本体の外部に排出させる焼成方法であって、内部にメタン改質触媒が充填されたメタン改質器に、メタンを主成分とする改質用メタン副燃料及び水蒸気からなる改質原

料を流入させ、前記改質原料を前記燃焼排ガスにより加熱しながら前記メタン改質触媒に接触させることにより前記改質原料の中の前記メタンと前記水蒸気とを反応させて水素及び二酸化炭素からなる改質ガスを生成させ、前記メタン改質器で生成した前記改質ガスを水素分離器の内部に流入させて前記改質ガスの中の前記水素を選択的に分離して水素を主成分とする水素燃料と二酸化炭素を含有する残留ガスとに分離させ、前記水素分離器で分離された前記残留ガスを二酸化炭素固定器内に流入させ、前記残留ガスの中の二酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないように固定化させ、前記燃焼手段に、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と前記水素分離器で分離された前記水素燃料との混合燃料を流入、燃焼させて燃焼ガスを発生させることにより、前記燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を低減させることが可能な焼成方法。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

[8] 前記改質用メタン副燃料と前記混合用メタン主燃料とを、その体積比(改質用メタン副燃料:混合用メタン主燃料)が5:95~100:0となるよう に用いる「7]に記載の焼成方法。

$[0\ 0\ 1\ 5]$

[9] 前記焼成炉本体として、前記被焼成体を連続的にその内部に搬入し、前記被焼成体を内部で加熱した後に連続的にその外部に搬出する連続式焼成炉本体を用いる「7]又は「8]に記載の焼成方法。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

[10] 前記改質用メタン副燃料及び前記混合用メタン主燃料の中の少なくとも一方として、液化天然ガス(LNG)を用いる[7]~[9]のいずれかに記載の焼成方法。

[0017]

[11] 前記被焼成体として、セラミックを用いる [7] \sim [10] のいずれかに記載の焼成方法。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

[12] 前記被焼成体として、セラミックハニカム構造体を用いる[11]に記載の焼成方法。

【0019】 このように、本発明の焼成炉によると、燃焼手段で燃焼させるメタンを含む燃料として、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と、メタンを主成分とする改質用メタン副燃料と水蒸気とからなる改質原料をメタン改質触媒により反応させて得られる水素と、の混合燃料を使用するようにしたため、燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を大幅に低減することができる。また、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させたときに生成する二酸化炭素は、二酸化炭素固定器により固定されるため、改質原料から生成する二酸化炭素がガスの状態で外部に放出されることはない。ここで固定された二酸化炭素が、上記燃焼排ガス中の二酸化炭素における低減された二酸化炭素に相当することになる。さらに、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させるときの吸熱反応に必要な熱量として、焼成炉本体から排出される燃焼排ガスの熱量を使用するため、燃焼排ガスの排熱の一部を燃料の燃焼熱として回収することになり、燃料の総使用量を削減することができる。

【0020】 また、本発明の焼成方法によると、上述した本発明の焼成炉を使用して焼成する場合と同様に、燃焼手段で燃焼させるメタンを含む燃料として、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と、メタンを主成分とする改質用メタン副燃料と水蒸気とからなる改質原料をメタン改質触媒により反応させて得られる水素と、の混合燃料を使用するようにしたため、燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を大幅に低減することができる。また、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させたときに生成する二酸化炭素は、二酸化炭素固定器により固定されるため、改質原料から生成する二酸化炭素がガスの状態で外部に放出されることはない。ここで固定された二酸化炭素が、上記燃焼排ガス中の二酸化炭素における低減された二酸化炭素に相当することになる。さらに、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させるときの吸熱反応に必要な熱量として、焼成炉本体から排出される燃焼排ガスの熱量を使用するため、燃焼排ガスの排熱の一部を燃料の燃焼熱として回収することになり、燃料の総使用量を削減することができる。

[0021]

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の

趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改 良等が加えられることが理解されるべきである。

【0022】 図1は、本発明の焼成炉の一の実施の形態を模式的に示すブロックフロー図である。そして、図1において矢印は、各燃料、燃焼排ガス、水蒸気、その他の物質等の移動する状態を示している。

【0023】 図1に示すように、本実施の形態の焼成炉100は、流入したメタンを含む燃料11を燃焼させて燃焼ガスを発生させる燃焼手段2と、燃焼ガスにより、その内部に搬入された被焼成体を加熱して焼成するとともに、焼成後の燃焼ガスを二酸化炭素を含む燃焼排ガス12として外部に排出させる焼成炉本体1とを備え、さらに、内部にメタン改質触媒6が充填され、そこに流入したメタンを主成分とする改質用メタン副燃料21及び水蒸気22からなる改質原料23を、燃焼排ガス12により加熱しながらメタン改質触媒6に接触させることにより改質原料23の中のメタンと水蒸気22とを反応させて水素及び二酸化炭素からなる改質ガス24を生成させる(メタン改質反応をさせる)メタン改質器3と、メタン改質器3で生成した改質ガス24を内部に流入させて改質ガス24の中の水素を選択的に分離して水素を主成分とする水素燃料25と二酸化炭素を含有する残留ガス26とに分離させる水素分離器4と、水素分離器4で分離された残留ガス26の中の二酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないように固定化させる二酸化炭素固定器5と、をさらに備えてなるものである。

【0024】 そして、本実施の形態の焼成炉100は、燃焼手段2が、流入した、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料31と水素分離器4で分離された水素燃料25との混合燃料32を燃焼させて、すなわち、メタンを含む燃料11として混合燃料32を使用して、燃焼ガスを発生させることにより、燃焼排ガス12中の二酸化炭素含有量を低減させることを可能としている。これにより、燃焼排ガス12をメタン改質器3で使用した後に、改質器排ガス43として外部に排出するときの二酸化炭素の外部への排出量を低減させることとなる。また、二酸化炭素固定器5は、内部に二酸化炭素を固定するための固定剤41として水酸化ナトリウムを流入させ、内部で固定剤41と残留ガス26とを接触させ、固定剤41に残留ガス26中に含有される二酸化炭素を吸収させて、炭酸ナトリウム

を生成させ、炭酸ナトリウムを含有する廃液 4 2 を外部に排出するように形成されている。ここで、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料 3 1 において、「メタンを主成分とする」とは、メタンの含有率が 8 0 (体積%)以上であることをいう。また、固定剤 4 1 としては、二酸化炭素と反応又は二酸化炭素を吸収することができれば特に制限されるものではなく、NaOH、Mg (OH) 2等を挙げることができる。また、各機器間は、所定の配管で繋がれ、各燃料、水蒸気等はその配管内を流れて移動している。

【0025】 このように、本実施の形態の焼成炉100によると、燃焼手段2 で燃焼させるメタンを含む燃料11として、混合用メタン主燃料31と、水素燃 料25との混合燃料32を使用するようにしたため、混合燃料32(燃料11) が、燃焼させても二酸化炭素が発生しない水素(水素燃料25)を含有する分だ け、二酸化炭素の発生を低減することができる。このとき、混合燃料32に含ま れる水素の含有率(水素/混合燃料)は、5~95 (体積%)が好ましく、25 ~75 (体積%) がさらに好ましい。5 (体積%) より少ないと、二酸化炭素低 減効果が十分でないことがあり、95(体積%)より多いときは、メタン改質反 応を行うときに、燃焼排ガスだけではなく、他にも熱源を必要とすることがある 。また、上記改質原料23をメタン改質触媒6で反応させたときに生成する二酸 化炭素は、二酸化炭素固定器5により固定されるため、改質原料23から生成す る二酸化炭素がガスの状態で外部に放出されることはない。さらに、上記改質原 料23をメタン改質触媒6で反応させるときの吸熱反応に必要な熱量として、焼 成炉本体1から排出される燃焼排ガス12の熱量を使用するため、燃焼排ガス1 2の排熱の一部を燃料の燃焼熱として回収することになり、燃料の総使用量を削 減することができる。ここで、メタン改質反応のための熱源は燃焼排ガス以外に も炉壁からの放熱やセラミック焼成時に用いる窯道具を冷却するときに廃棄され る熱を使うことができる。

【0026】 図1に示す本実施の形態の焼成炉100において、焼成炉本体1 としては、特に限定されるものではなく、被焼成体としてセラミック等を内部に 搬入させ、燃焼手段2によりメタンを含む燃料11を燃焼させて発生させる燃焼 ガスにより、セラミック等の被焼成体を焼成する、通常使用されるものである。 被焼成体としては、セラミックハニカム構造体を好適に焼成することができる。ここで、セラミックハニカム構造体とは、セラミック製の、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するハニカム構造の構造体である。また、焼成炉本体1は、所定量の被焼成体を1回の焼成の単位として、1回ずつ断続的に焼成するバッチ式であってもよいが、セラミックハニカム構造体等の被焼成体を連続的にその内部に搬入し、その被焼成体を内部で加熱、焼成した後に連続的にその外部に搬出する連続式の焼成炉本体1であることが好ましい。連続的に焼成を行うことにより、定常的に安定して焼成炉本体1から燃焼排ガス12を排出することができるため、メタン改質器3において、燃焼排ガス12の熱によりメタン改質反応を安定して行うことができ、それにより水素燃料25を安定して供給することができる。により得られる混合燃料32を安定して燃焼手段2に供給することができる。

【0027】 図1に示す本実施の形態の焼成炉100において、燃焼手段2は、メタン及び水素を含有する燃料11を効率的に燃焼させることができるものであれば特に限定されるものではない。燃焼手段2は、焼成炉本体1の外部に配設されて、配管により燃焼ガスが焼成炉本体1内に流入されるようにしてよいが、焼成炉本体1の内部に配設されていてもよい。また、燃焼手段2は、その能力や燃焼炉本体1の大きさ等により、焼成炉本体1に一つだけ配設されてもよいし、複数配設されてもよい。燃焼手段2としては、空気と燃料ガスを導入するラインを有するバーナーであれば、特にその形式は問わない。燃焼用の空気を予加熱するリジェネ形式バーナー等も好適に用いることができる。

【0028】 図1に示す本実施の形態の焼成炉100において、メタン改質器 3は、ステンレス等からなる容器の内部にメタン改質触媒6が充填され、そこに 流入したメタンを主成分とする改質用メタン副燃料21及び水蒸気22からなる 改質原料23を、燃焼排ガス12により加熱しながらメタン改質触媒6に接触させることにより改質原料23の中のメタンと水蒸気22とを反応させて水素及び 二酸化炭素からなる改質ガス24を生成させる(メタン改質反応をさせる)。本 実施の形態で用いられるメタン改質器3としては、メタンを反応させて水素を得ることができ、さらにメタン中の炭素を最終的には外部に放出することなく固定

化することができるものであればよい。メタン中の炭素の固定化はメタン改質器 3の後の工程で行われてもよく、本実施の形態においては二酸化炭素固定器 5 において二酸化炭素を固定することがこれに相当する。メタン改質器 3 におけるメタンと水の反応率(投入した原料(メタンと水)に対して、発生すべき水素の量の理論値に対する実際に発生した水素の量の比率)は 5 0 (モル%)以上であることが好ましい。 5 0 (モル%)より低いと燃料の使用量が多くなることがある。また、メタンと水の反応率は高いほど好ましい。メタン改質触媒 6 を充填する容器の形状は、特に限定されるものではなく、筒状、箱形等のいずれの形状でもよい。

【0029】 メタン改質器3の具体例としては、例えば、「1C 1法」と呼ばれる、メタン(1 モル)と水(1 モル)とを、ニッケル含有触媒下で温度700~950(\mathbb{C})、圧力 $1.01 \times 10^5 \sim 40.52 \times 10^5$ (N/m^2)の条件で吸熱反応させて、水素(4 モル)と二酸化炭素(1 モル)とを生成させる方法を利用したものを好適に使用することができる。ニッケル含有触媒としては、例えば、ジョンソンマッセイ社製のSynetix触媒などを好適に使用することができる。さらに、有効な触媒としては、N i 系、C u 系、遷移金属系、白金系などを挙げることができる。

【0030】 メタン改質器3において、メタンから水素を生成させる反応は吸熱反応であるため、加熱しながら反応させる必要がある。本実施の形態においては、この加熱を焼成炉本体1から排出される燃焼排ガス12により行っている。そのため、新たに熱を発生させることなく、燃焼排ガス12の有する熱を有効に回収することができる。これにより、燃料の総使用量を削減することができ、エネルギー資源を効率的に活用することができる。ここで、燃焼排ガス12の温度は200~950($\mathbb C$)が好ましい。200($\mathbb C$)より低いとメタンと水蒸気とを反応させにくくなることがあり、950($\mathbb C$)より高いと反応装置を構成する部材の耐久性が低下することがある。また、燃焼排ガス12の有する熱量は、焼成炉本体1の種類、大きさ等によって異なるため特に限定されるものではない。

【0031】 図1に示す本実施の形態の焼成炉100において、水素分離器4は、メタン改質器3で生成した水素と二酸化炭素とを含有する改質ガス24を内

部に流入させて改質ガス24の中の水素を選択的に分離して水素を主成分とする 水素燃料25と二酸化炭素を含有する残留ガス26とに分離させるものである。 水素分離器4は、水素を含有する混合ガスから水素を選択的に分離できるもので あれば特に限定されるものではなく、例えば、パラジウム又はパラジウムを含有 する合金を膜状に形成したもの(水素分離膜)を筒状に形成し、その水素分離膜 をステンレス等からなる筒状の容器内に配設し、水素分離膜の筒の内部側の空間 と外周側の空間とが繋がらないように形成し、筒状の容器内に水素を含有する混 合ガスを流入させ、それを水素分離膜の筒の内部側に導入し、水素だけを選択的 に水素分離膜の内部側から外周側へ透過させ、水素分離膜の筒の外周側に流出し た水素を筒状の容器の外部に流出させ、その他のガスは残留ガス26として水素 分離膜の筒の内部をそのまま通過させて筒状の容器の外部に流出させるように構 成したものを好適に使用することができる。水素を含有する混合ガスは、水素分 離膜の筒の外側に導入し、水素を水素分離膜の筒の内部側に流出するようにして もよい。ここで、分離された水素は水素を主成分とする水素燃料25として使用 され、その他の二酸化炭素を含有する残留ガス26は、二酸化炭素固定器5に送 られる。上記水素を主成分とする水素燃料25の「水素を主成分とする」とは、 水素の含有率が50(体積%)以上であることをいう。また、上記筒状の容器は 筒状である必要はなく、内部に空間を有する形状であれば、例えば箱型等でもよ い。水素分離膜は、その機械的強度を向上させるために、セラミック等からなる 多孔質体の表面や内部に配設されるように形成されてもよい。また、水素分離膜 は、筒状である必要はなく、平面状やその他いずれの形状であってもよい。

【0032】 水素分離器 4 は、メタン改質器 3 と一体化して形成され、メタン 改質器 3 において発生した水素を、メタン改質器 3 内に配設された水素分離器 4 により選択的に分離し、メタン改質器 3 からその水素を流出させて水素燃料 2 5 として使用してもよい。水素分離器 4 をメタン改質器 3 に配設する方法としては 、例えば、筒状に形成した水素分離膜をメタン改質器 3 内に配設し、その筒の内 部にメタン改質触媒 6 を配設することができる。この場合、水素分離膜が水素分 離器 4 として機能し、水素分離器 4 をメタン改質器 3 内に配設したことになる。 それにより、水素分離膜の筒の内部に改質原料 2 3 を導入し、水素分離膜の筒の 内部に配設されたメタン改質触媒 6 により、水素を発生させ、発生した水素を水素分離膜の筒の外周側に流出させることができる。そして流出した水素を水素燃料 2 5 として使用する。

【0033】 水素分離器 4 により改質ガス 2 4 から水素を分離するときの水素の分離効率としては、(改質ガス 2 4 に含有される水素の量:分離された水素の量比)が 5 0 : 5 0 ~ 1 : 9 9 (体積比)であることが好ましい。 5 0 : 5 0 (体積比)より低いと、効率的に燃料を使用することができないことがある。分離効率としては、高いほど好ましいが、 1 : 9 9 (体積比)であれば燃焼用水素の回収効率としては十分であり、これより高い分離効率を実現するためには、コストが高くなることがある。

【0034】 図1に示す本実施の形態の焼成炉100において、二酸化炭素固定器5は、水素分離器4で分離された残留ガス26の中の二酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないように固定化させるものである。二酸化炭素固定器5は、残留ガス26に含有される二酸化炭素を固定化し、二酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないようにすることができれば、特に限定されるものではない。例えば、所定の容器の中に二酸化炭素を固定化する固定化剤41として水酸化ナトリウムの水溶液を入れておき、その中に、残留ガス26を導入し、水酸化ナトリウム水溶液を残留ガス26でバブリングするようにしながら、残留ガス26に含有される二酸化炭素を水酸化ナトリウムと反応させて炭酸ナトリウムを生成させることにより二酸化炭素を固定化させる方法を好適に使用することができる。ここで、二酸化炭素を固定化するとは、他の物質と反応させたり、他の物質に吸収させたりすることにより、二酸化炭素がガスの状態で外部に放出されないようにすることをいう。

【0035】 また、二酸化炭素を固定化する方法としては、固定化剤41として水酸化ナトリウム水溶液を使用し、その水酸化ナトリウム水溶液を循環させ、循環する水酸化ナトリウム水溶液中に残留ガス26を流入、混合させ、水酸化ナトリウムと二酸化炭素とを反応させるようにしてもよい。このとき、水酸化ナトリウム及び反応により生成した炭酸ナトリウムを含有する水溶液の循環系には、水酸化ナトリウムを連続的に送り込み、さらにこの循環系から連続的に循環する

水溶液を抜き出すようにして、二酸化炭素固定器 5 を連続的に運転するようにしてもよい。

【0036】 図1に示す本実施の形態の焼成炉100においては、燃焼手段2で燃焼させる燃料として、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料31と水素分離器4で分離された水素燃料25との混合燃料32を使用する。焼成炉100の運転のスタート時は、燃焼排ガス12が定常的に排出されていない状態(燃焼排ガス12がまだ発生していない状態や徐々に増加している状態)であるため、メタン改質器3による反応を燃焼排ガス12を使用しながら行うことが困難であるため、混合燃料32を使用するのは、燃焼排ガス12が定常的に排出されるようになってからでもよい。この場合、焼成炉100の運転のスタート時には、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料31だけで焼成を行う。また、スタート時のように燃焼排ガス12が定常的に排出されていない状態のときには、メタン改質器3に、蒸気や電気等による他の加熱装置(図示せず)を配設し、その加熱装置を使用しながらメタン改質器3を運転するようにしてもよい。

【0037】 図1に示す本実施の形態の焼成炉100は、焼成するときに要する熱量が100万 ~ 1 億(k J / H r)の、セラミックを焼成する焼成炉として好適に使用することができる。

【0038】 改質用メタン副燃料21と混合用メタン主燃料31との体積比(改質用メタン副燃料21:混合用メタン主燃料31)が5:95~100:0(体積比)であることが好ましい。5:95(体積比)より小さいと、二酸化炭素 を十分削減されないことがある。また、混合用メタン主燃料31及び改質用メタン ン副燃料21の中の少なくとも一方は液化天然ガス(LNG)とすることができ る。LNGとすることにより、LNGの燃焼性の良さにより効率的に燃焼させる ことができ、また、LNGはクリーンで安価な燃料であり、燃焼により硫黄酸化 物やダスト等の有害物質を発生しないため好ましい。

【0039】 次に、図1に示す本実施の形態の焼成炉100において、混合用メタン主燃料31と水素燃料25との混合燃料32を使用して燃焼手段2で燃焼させたとき(本実施の形態)と、メタンガス(メタン含有率が100(%)のガス)だけを燃料11として使用し燃焼手段2で燃焼させたとき(比較例)との、

それぞれの燃料の使用量と発生熱量との違い及び、発生する二酸化炭素の量の違いについて説明する。

【0040】 例えば、改質用メタン副燃料21及び混合用メタン主燃料31と してメタンガスを使用し、メタン改質器3による反応率が100(%)(1モル のメタンと1モルの水をメタン改質器3に導入すると4モルの水素が発生する) であり、水素分離器4における水素の分離効率が100(%)(改質ガス24に 含有される水素の全てが水素分離器 4 で分離され、水素燃料 2 5 となる)である とする。この場合、例えば、メタンガスだけを1(Nm3/Hr)使用して燃焼 手段2で燃焼させたとすると、39800(kJ/Hr)の熱量が発生すること になる(比較例)。これに対し、本実施の形態の一例として、混合用メタン主燃 料として、メタンガスを $0.5 (Nm^3/Hr)$ 使用し、改質用メタン副燃料と してメタンガスを0.4 (Nm^3/Hr) 使用したとすると、メタン改質器3か ら1.6 (Nm³/Hr) の水素が発生し、それが水素分離器 4 により分離され 、分離された水素が水素燃料25として上記改質用メタン副燃料(メタンガス) と混合されて混合燃料 32 (メタンガスが0.5 (Nm 3 /Hr)、水素が1.6 (Nm³/Hr) の混合ガス)となる。この混合燃料32を燃焼手段2で燃焼 させると、メタンガス $0.5 (Nm^3/Hr)$ より、19900 (kJ/Hr)の熱量が発生し、水素 1. 6 (Nm^3/Hr) より、20480 (kJ/Hr)の熱量が発生する。従って、混合燃料32を燃焼させることにより得られる熱量 は40380 (k J/Hr) となる。

【0041】 以上より、メタンガスだけを燃焼させると、メタンガスの使用量が1 (Nm^3/Hr) のときに、39800 (kJ/Hr) の熱量が得られるのに対し、本実施の形態の場合には、メタンガスの総使用量(混合用メタン主燃料31と改質用メタン副燃料21との合計)が0.9 (Nm^3/Hr) のときに、40380 (kJ/Hr) の熱量が得られることになる。また、メタンガス1モルを燃焼させたときに発生する二酸化炭素の量は1モルである(理論量)ため、上記比較例の場合、二酸化炭素の発生量が1 (Nm^3/Hr) となるのに対し、上記本実施の形態の一例の場合は、二酸化炭素の発生量が0.5 (Nm^3/Hr) となる。従って、本実施の形態と、比較例の場合とを比較すると、燃焼手段2

での燃焼により発生する熱量をほぼ同等(本実施の形態のほうが若干大きい)にするために必要なメタンガスの使用量は、本実施の形態の場合が比較例の場合に対して10%削減され、さらに発生する二酸化炭素の量は、本実施の形態の場合が比較例の場合に対して50%削減されたことになる。

【0042】 次に、本発明の焼成方法の一の実施の形態について図面を参照しながら説明する。図2は、本実施の形態の焼成方法に使用する焼成炉200を模式的に示すブロックフロー図である。

【0043】 本実施の形態の焼成方法に使用する焼成炉200としては、図2 に示すように、上述した本発明の焼成炉100(図1参照)と同様の焼成炉であ ることが好ましい。本実施の形態の焼成手段は、燃焼手段52にメタンを含む燃 料61を流入させて燃焼させることにより燃焼ガスを発生させ、燃焼手段52で 発生した燃焼ガスを焼成炉本体51内部に導入し、燃焼ガスにより、その内部に 搬入された被焼成体を加熱して焼成するとともに、焼成後の燃焼ガスを二酸化炭 素を含む燃焼排ガス62として焼成炉本体51の外部に排出させる焼成方法であ る。そして、さらに内部にメタン改質触媒56が充填されたメタン改質器53に 、メタンを主成分とする改質用メタン副燃料71及び水蒸気72からなる改質原 料73を流入させ、改質原料73を燃焼排ガス62により加熱しながらメタン改 質触媒56に接触させることにより改質原料73の中のメタンと水蒸気72とを 反応させて水素及び二酸化炭素からなる改質ガス74を生成させる。そして、さ らにメタン改質器53で生成した改質ガス74を水素分離器54の内部に流入さ せて改質ガス74の中の水素を選択的に分離して水素を主成分とする水素燃料7 5と二酸化炭素を含有する残留ガス76とに分離させ、水素分離器54で分離さ れた残留ガス76を二酸化炭素固定器55内に流入させ、残留ガス76の中の二 酸化炭素をガスの状態で外部に放出されないように固定化剤91により固定化さ せ、燃焼手段52に、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料81と水素分離 器54で分離された水素燃料75との混合燃料82を流入、燃焼させて燃焼ガス を発生させることにより、燃焼排ガス62中の二酸化炭素含有量を低減させるこ とが可能な焼成方法である。メタン改質器53において使用された燃焼排ガス6 2は、その後、改質器排ガス93として外部に排出され。また、固定化剤91に

より二酸化炭素を固定化した後には、廃液92として外部に排出される。

【0044】 ここで、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料81において、「メタンを主成分とする」とは、メタンの含有率が80(体積%)以上であることをいう。また、水素を主成分とする水素燃料75の「水素を主成分とする」とは、水素の含有率が50(体積%)以上であることをいう。

【0045】 このように、本実施の形態の焼成方法によると、燃焼手段52で 燃焼させるメタンを含む燃料61として、混合用メタン主燃料81と、水素燃料 75との混合燃料82を使用するようにしたため、混合燃料82(燃料61)が 燃焼させても二酸化炭素が発生しない水素(水素燃料75)を含有する分だけ、 二酸化炭素の発生を低減することができる。このとき、混合燃料82に含まれる 水素の含有率(水素/混合燃料)は、5~95(体積%)が好ましく、25~7 5(体積%)がさらに好ましい。5(体積%)より少ないと、二酸化炭素低減効 果が十分でないことがあり、95(体積%)より多いときは、メタン改質反応を 行うときに、燃焼排ガスだけではなく、他にも熱源を必要とすることがある。ま た、上記改質原料73をメタン改質触媒56で反応させたときに生成する二酸化 炭素は、二酸化炭素固定器55により固定されるため、改質原料73から生成す る二酸化炭素がガスの状態で外部に放出されることはない。さらに、上記改質原 料73をメタン改質触媒56で反応させるときの吸熱反応に必要な熱量として、 焼成炉本体51から排出される燃焼排ガス62の熱量を使用するため、燃焼排ガ ス62の排熱の一部を燃料の燃焼熱として回収することになり、燃料の総使用量 を削減することができる。

【0046】 図2に示す、本実施の形態の焼成方法に使用する焼成炉200において、焼成炉本体51は、上記本発明の焼成炉における焼成炉本体の場合と同様に構成することが好ましく、これにより、同様の効果を得ることができる。また、焼成炉本体51は、所定量の被焼成体ずつを断続的に焼成するバッチ式であってもよいが、セラミック構造体等の被焼成体を連続的にその内部に搬入し、その被焼成体を内部で加熱、焼成した後に連続的にその外部に搬出する連続式の焼成炉本体51であることが好ましい。連続的に焼成を行うことにより、定常的に安定して焼成炉本体51から燃焼排ガス62を排出することができるため、メタ

ン改質器53において、燃焼排ガス62の熱によりメタン改質反応を安定して行うことができ、それにより水素燃料75を安定して供給することができ、水素燃料75と混合用メタン主燃料81とを混合させることにより得られる混合燃料82を安定して燃焼手段52に供給することができる。

【0047】 また、本実施の形態の焼成方法により焼成する被焼成体としては食器・タイル・衛生陶器・ガイシなどのセラミック、更にはセラミックハニカム構造体を好適に焼成することができる。ここで、セラミックハニカム構造体とは、セラミック製の、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有するハニカム構造の構造体である。

【0048】 図2に示す、本実施の形態の焼成方法に使用する焼成炉200において、燃焼手段52、メタン改質器53、水素分離器54及び二酸化炭素固定器55は、図1に示す、上記本発明の焼成炉100における、燃焼手段2、メタン改質器3、水素分離器4及び二酸化炭素固定器5の場合と同様に構成することが好ましく、これにより、同様の効果を得ることができる。

【0049】 本実施の形態の焼成方法においては、上述した図1に示す本発明の焼成炉100を使用して焼成する場合と同様に、燃焼手段52で燃焼させる燃料として、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料81と水素分離器54で分離された水素燃料75との混合燃料82を使用する。焼成炉200の運転のスタート時は、燃焼排ガス62が定常的に排出されていない状態(燃焼排ガス62がまだ発生していない状態や徐々に増加している状態)であるため、メタン改質器53による反応を燃焼排ガス62を使用しながら行うことが困難であり、混合燃料82を使用するのは、燃焼排ガス62が定常的に排出されるようになってからでもよい。この場合、焼成炉200の運転のスタート時には、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料81だけで焼成を行う。また、スタート時の燃焼排ガス62が定常的に排出されていない状態のときには、メタン改質器53に、蒸気や電気等による他の加熱装置(図示せず)を配設し、その加熱装置を使用しながらメタン改質器53を運転するようにしてもよい。

【0050】 本実施の形態の焼成方法は、セラミックを100万~1億(kJ/Hr)の熱量で焼成するときに好適に使用することができる。100万(kJ

/Hr)よりも小さな設備の場合には、幾つかの小さな設備を組み合わせて本発明を用いることもできる。100万(kJ/Hr)以下の設備でも本発明は適用できるが、メタンの水蒸気改質設備が高額な現状では経済的ではない。

【0051】 本実施の形態の焼成方法においては、上述した図1に示す本発明の焼成炉100を使用して焼成する場合と同様に、改質用メタン副燃料71と混合用メタン主燃料81との体積比(改質用メタン副燃料71:混合用メタン主燃料81)を5:95~100:0(体積比)とすることが好ましい。5(体積比)より小さいと、二酸化炭素が十分削減されないことがある。また、混合用メタン主燃料81及び改質用メタン副燃料71の中の少なくとも一方は液化天然ガス(LNG)とすることができる。LNGとすることにより、LNGの燃焼性の良さにより効率的に燃焼させることができ、また、LNGはクリーンで安価な燃料であり、燃焼により硫黄酸化物やダスト等の有害物質を発生しないため好ましい

【0052】 本実施の形態の焼成方法として混合用メタン主燃料81と水素燃 料75との混合燃料82を使用して燃焼手段52で燃焼させたとき(本実施の形 態)と、メタンガス(メタン含有率が100(%)のガス)だけを燃料61とし て使用し、焼成手段52で燃焼させたとき(比較例)との、それぞれの燃料の使 用量と発生熱量との違い及び、発生する二酸化炭素の量の違いを示すと、上述し た図1に示す本発明の焼成炉100において同様の比較をした場合と同様の結果 が得られる。すなわち、メタンガスだけを燃料61として燃焼させると、メタン ガス1 (Nm³/Hr) の使用に対して39800 (k J/Hr) の熱量が得ら れるのに対し、本実施の形態の場合には、メタンガスの総使用量(混合用メタン 主燃料 8 1 と改質用メタン副燃料 7 1 との合計)が 0 . 9 (N m³/H r) であ るのに対して、得られる熱量が40380(kl/Hr)となる。また、メタン ガス1モルを燃焼させたときに発生する二酸化炭素の量は1モルである(理論量)ため、上記比較例の場合には、1 (Nm^3/Hr) の二酸化炭素が発生するの に対し、上記本実施の形態の場合は、 0 . 5 (N m³/H r) の二酸化炭素が発 生することになる。従って、本実施の形態と、比較例の場合とを比較すると、燃 焼手段52での燃焼により発生する熱量をほぼ同等(本実施の形態のほうが若干

大きい)にするために必要なメタンガスの使用量は、本実施の形態の場合が比較例の場合に対して10%削減され、さらに発生する二酸化炭素の量は、本実施の 形態の場合が比較例の場合に対して50%削減されたことになる。

[0053]

【発明の効果】 上述したように、本発明の焼成炉によれば、燃焼手段で燃焼させるメタンを含む燃料として、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と、メタンを主成分とする改質用メタン副燃料と水蒸気とからなる改質原料をメタン改質触媒により反応させて得られる水素と、の混合燃料を使用するようにしたため、燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を大幅に低減することができる。また、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させたときに生成する二酸化炭素は、二酸化炭素固定器により固定されるため、改質原料から生成する二酸化炭素がガスの状態で外部に放出されることはない。さらに、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させるときの吸熱反応に必要な熱量として、焼成炉本体から排出される燃焼排ガスの熱量を使用するため、燃焼排ガスの排熱の一部を燃料の燃焼熱として回収することになり、燃料の総使用量を削減することができる。

【0054】 また、本発明の焼成方法によれば、上記本発明の焼成炉を使用して焼成する場合と同様に、燃焼手段で燃焼させるメタンを含む燃料として、メタンを主成分とする混合用メタン主燃料と、メタンを主成分とする改質用メタン副燃料と水蒸気とからなる改質原料をメタン改質触媒により反応させて得られる水素と、の混合燃料を使用するようにしたため、燃焼排ガス中の二酸化炭素含有量を大幅に低減することができる。また、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させたときに生成する二酸化炭素は、二酸化炭素固定器により固定されるため、改質原料から生成する二酸化炭素がガスの状態で外部に放出されることはない。さらに、上記改質原料をメタン改質触媒で反応させるときの吸熱反応に必要な熱量として、焼成炉本体から排出される燃焼排ガスの熱量を使用するため、燃焼排ガスの排熱の一部を燃料の燃焼熱として回収することになり、燃料の総使用量を削減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の焼成炉の一の実施の形態を模式的に示すブロックフロー図で

ある。

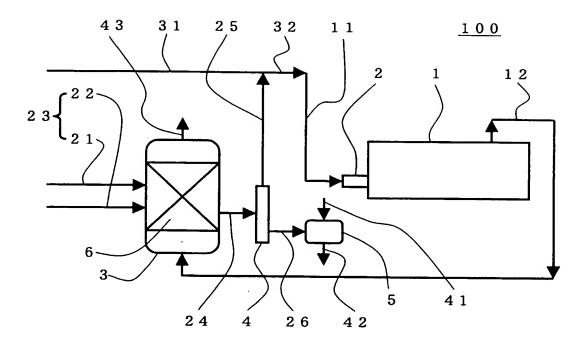
【図2】 本発明の焼成方法の一の実施の形態に使用する焼成炉を模式的に示すブロックフロー図である。

【符号の説明】

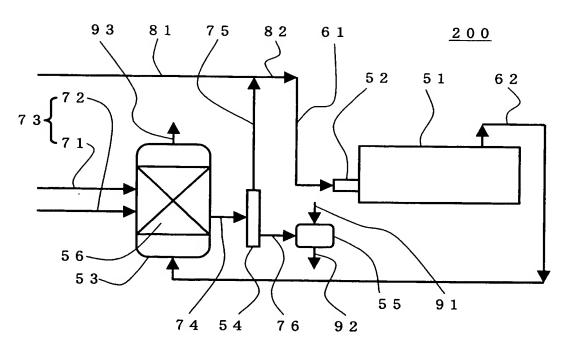
1,51…焼成炉本体、2,52…燃焼手段、3,53…メタン改質器、4,54…水素分離器、5,55…二酸化炭素固定器、6,56…メタン改質触媒、11,61…燃料、12,62…燃焼排ガス、21,71…改質用メタン副燃料、22,72…水蒸気、23,73…改質原料、24,74…改質ガス、25,75…水素燃料、26,76…残留ガス、31,81…混合用メタン主燃料、32,82…混合燃料、41,91…固定化剤、42,92…廃液、43,93…改質器排ガス、100,200…焼成炉。

【書類名】 図面

【図1】



[図2]



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メタン含有燃料の燃焼により発生する、二酸化炭素を含有する燃焼排ガスを排出するときの、燃焼排ガス中の含有二酸化炭素量を大幅に削減し、燃料コストを削減することが可能な焼成炉を提供する。

【解決手段】 燃料11を燃焼させる燃焼手段2と、被焼成体を焼成し燃焼排ガス12を排出させる焼成炉本体1と、改質用メタン副燃料21及び水蒸気22からなる改質原料23を、燃焼排ガス12で加熱しながら内部に充填されたメタン改質触媒6により反応させて、水素及び二酸化炭素からなる改質ガス24を生成させるメタン改質器3と、改質ガス24を水素燃料25と残留ガス26とに分離する水素分離器4と、残留ガス26中の二酸化炭素を固定化する二酸化炭素固定器5とを備え、燃焼手段2が混合用メタン主燃料31と水素燃料25との混合燃料32を燃焼させる焼成炉100。

【選択図】 図1

特願2003-197289

出願人履歴情報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名

日本碍子株式会社